

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE ESCOMBROS LATERÍTICOS

F. A. López¹; M. C. Ramírez²; A. López - Delgado¹, F. J. Alguacil¹, M. Alonso y J. A. Pons²

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) (CSIC).

Avda. Gregorio del Amo 8, Madrid 28040, España. flopez@cenim.csic.es

(2) Instituto Superior Minero Metalúrgico, Las Coloradas s/n, Moa, Cuba.

(Recibido 8 de Oct.2006)

RESUMEN

El presente trabajo presenta los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de la descomposición de la goethita existente en un escombros laterítico. Los resultados se obtienen a partir de los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico (TG). Los parámetros cinéticos (Energía de Activación, Factor pre-exponencial y orden de reacción) se calculan aplicando el método propuesto por Ozawa y por la Norma ASTM E698. Aplicando el método Ozawa, se obtiene un valor medio de la energía de activación de la goethita de $114.40 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 7.62$ y un valor del factor pre- exponencial de $A = 1.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. El valor de la energía de activación obtenido a partir de la Norma ASTM E698 es de $123.66 \text{ kJ mol}^{-1}$. El modelo cinético que mejor describe la cinética de la descomposición de la goethita es el modelo rotacional bidimensional R_2 .

Palabras claves: Escombros laterítico; goethita, calorimetría, DTA-TG; cinética, Ozawa, ASTM E698.

1. Introduccion

Las reservas de minerales lateríticos en la República de Cuba, destinados a la producción de níquel se valoran en cientos de millones de toneladas. En los yacimientos cubanos se encuentran minerales con alto como con bajo contenido de este elemento. Estos últimos se concentran en las capas superiores de dichos yacimientos, inmediatamente por debajo de la capa vegetal y se les denomina comúnmente “escombros lateríticos”, no empleándose en la producción de níquel, ya que el contenido de este elemento no alcanza el mínimo requerido para su alimentación en las plantas extractoras. Dependiendo de los yacimientos, el contenido de níquel varía entre 0.2 y 0.9%, conteniendo además alrededor de un 1,7% de cromo. Estos escombros poseen apreciables contenidos de hierro (45-55%), lo que puede permitir su utilización en la industria del hierro y del acero. La presencia en estos materiales de elementos como el níquel, cromo y cobalto permitiría su utilización para la producción de aceros especiales y ferro aleaciones. Desde un punto de vista mineralógico, los escombros se componen fundamentalmente de maghemita, goethita y cantidades menores de hematites, cromo espinelas, cuarzo y gibsita. En la región de Moa, (este de Cuba), existen importantes reservas de yacimientos lateríticos que se explotan desde hace más de 50 años, con lo cual se han generado más de 100 millones de toneladas de escombros lateríticos.

Las principales investigaciones sobre estos escombros se han dirigido a su caracterización y a la aplicación de métodos de beneficios para la obtención de diversos productos Ramírez [1] pero no al estudio de la su descomposición térmica. Los datos térmicos son, por otra parte, de gran interés para planificar las operaciones pirometalúrgicas de beneficio de estos materiales.

En este trabajo se estudia la cinética de la descomposición térmica de un escombros laterítico de la Zona A de la empresa Pedro Soto Alba en Moa (Cuba) utilizando para ello técnicas de análisis térmico gravimétrico. Teniendo en cuenta la composición mineralógica del escombros, la cinética se basa en el estudio de la reacción de deshidroxilación de la goethita.

2.- Materiales y Procedimiento Experimental

2.1. Materiales

La muestra estudiada procede de las escombreras de la mina Pedro Soto Alba, Moa Nickel SA. La muestra original de escombros presentaba un tamaño de partículas inferior a 10 mm y fue molida hasta un tamaño de partícula inferior a

0.83mm. Muestras representativas de esta fracción molida se utilizaron para los estudios posteriores. La composición química media de la muestra objeto de estudio se recoge en la Tabla 1, obtenida mediante análisis por fluorescencia de RX utilizando para ello un espectrofotómetro Philipps PW1410. La composición mineralógica en cuanto a fases cristalinas se refiere se obtuvo mediante difracción de RX, utilizando para ello un difractómetro Difraktometer D5000 Siemens con radiación de Cu $\text{K}\alpha$. La muestra media está constituida fundamentalmente por maghemita ($\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$), goethita (αFeOOH) y cantidades menores de hematites (Figura 1). Junto a estas fases mayoritarias, aparecen en menor cantidad cromo espinelas y cuarzo, en su variedad de ópalo y calcedonia.

Tabla 1 Composición química del escombro, expresada en % en peso de óxidos

Componentes	Contenido (% peso)
Fe_2O_3	72.83
NiO	0.64
Co_3O_4	0.16
Cr_2O_3	2.94
Al_2O_3	17.68
SiO_2	3.78
MnO	0.56
ZnO	0.04
Total	99.57

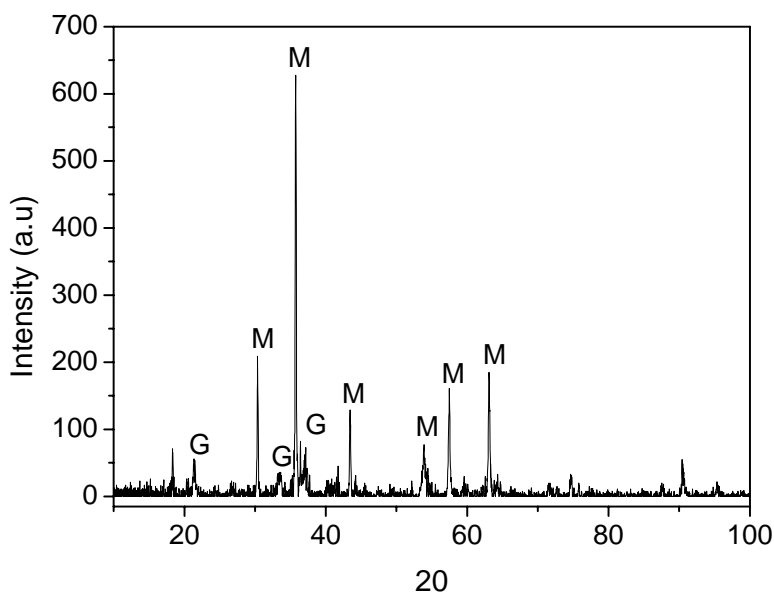


Figura 1.- Difractograma de la muestra de escombro inicial utilizada en este estudio (G = Goethita; M = Maghemita)

2.2. Métodos

La curva DTA-TGA del escombro se obtuvo en un equipo Setaram (Setsys Evolution Model 1500), utilizando crisoles de alúmina de 100 μl . La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ utilizando como gas protector argón (20 ml min^{-1}). Las curvas TGA del escombro para los estudios cinéticos se obtuvieron en un equipo Shimadzu TGA 50H utilizando crisoles de alúmina. La cantidad de muestra utilizada en cada ensayo fue de 27 a 36 mg y la velocidad de calentamiento se varió entre 5 y $30^\circ \text{C min}^{-1}$ en el rango de temperaturas desde 30°C hasta 1450°C , utilizando una atmósfera de argón (20 ml min^{-1}).

2.3. Determinación de los parámetros cinéticos

La cinética de la descomposición del escombros se estudio mediante el método iso-conversional propuesto por Flynn, Wall and Ozawa [1,2,3] . Adicionalmente, los parámetros cinéticos se determinaron mediante la Norma ASTM E698 [4].

En el modelo cinético de Ozawa, la ecuación cinética puede expresarse mediante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

en la que α es el grado de conversión (expresado como $\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f}$), en la que m_i y m_f son las masas inicial y final en

un instante dado), t el tiempo , k la constante de velocidad, que depende de la temperatura, y $f(\alpha)$ una función de dependencia del mecanismo de descomposición. Teniendo en cuenta que el cambio de masa es función de la temperatura y asumiendo que las transformaciones en estado sólido siguen la ley de Arrhenius, la constante de velocidad puede expresarse mediante la ecuación:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (2)$$

en la que A es la frecuencia o factor pre-exponencial, E la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Combinando las ecuaciones (1) y (2) la velocidad de la reacción puede expresarse como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} A e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

La expresión anterior se transforma, teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento, en :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (4)$$

Integrando la ecuación anterior desde una temperatura inicial T_0 a la que le corresponde un grado de conversión α_0 hasta una temperatura del pico de una transformación T_p al que corresponde un grado de conversión α_p , se llega a la expresión:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-E/RT} dT \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que si T_0 es suficientemente baja $\alpha_0 = 0$ la función integral de conversión puede expresarse como:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (6)$$

siendo $g(\alpha)$ la función integral de conversión.

A partir de las curvas TG obtenidas a diversas velocidades de calentamiento, pueden obtenerse los valores del grado de conversión (α) para diferentes temperaturas, siguiendo la aproximación de Flynn-Wall-Ozawa [1,2,3] que permite determinar la energía de activación a partir del ajuste lineal de las curvas $\ln \beta$ frente a $1/T$ a distintos grados de conversión, conforme a la ecuación:

$$\ln \beta = \text{constante} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

3. Resultados y discusión

3.1. DTA y TGA

La Figura 2 muestra las curvas DTA-TGA del escombro. Se observan cuatro efectos térmicos principales. El primero, endotérmico, a 100° C, corresponde a la eliminación de agua absorbida por el mineral. El segundo, corresponde a dos picos endotérmicos consecutivos cuyo pico principal aparece a 305.5 ° C y corresponde a la deshidroxilación de la goethita que se transforma en hematites, conforme a la ecuación (8):

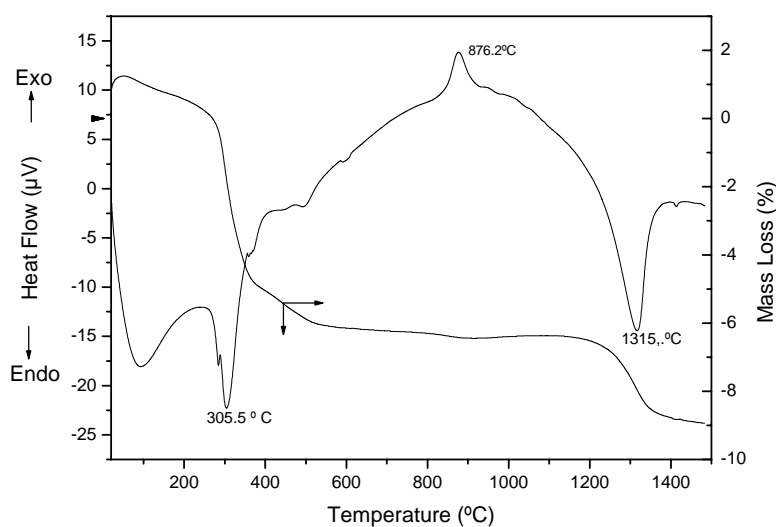


Figura 2.- Curvas DTA y TG del escombro

La aparición de este doble efecto en la deshidroxilación de la goethita fue ya descrito en la literatura por Derie *et. al.* [5] y Schwertmann, [6].

Los mecanismos de la transformación en estado sólido de la goethita en hematites han sido objeto también de numerosas investigaciones. Watari *et al.* [7] y Goss [8] indican que la transformación se produce sin la aparición de fases intermedias. Wolska [9], a partir de resultados obtenidos mediante difracción de RX y espectroscopía IR indican que en el calentamiento, la goethita, se transforma en protohematita, hidrohematita y finalmente en hematites.

Balek and Subrt [10], utilizando técnicas de ETA (Emanation Thermal Análisis) para caracterizar los productos intermedios y finales, demuestran que durante las transformaciones térmicas de estos compuestos se producen importantes cambios en la porosidad y morfología de las partículas. En este sentido, en el intervalo entre 70-310 °C se produce la formación de microporos en la superficie de las partículas deshidratadas. A temperaturas alrededor de los 350 °C, desaparecen estos microporos, transformándose en macroporos. En el intervalo entre 375-500 °C, se producen cambios significativos en los valores de la superficie específica, determinada mediante adsorción de gas a la temperatura del nitrógeno líquido.

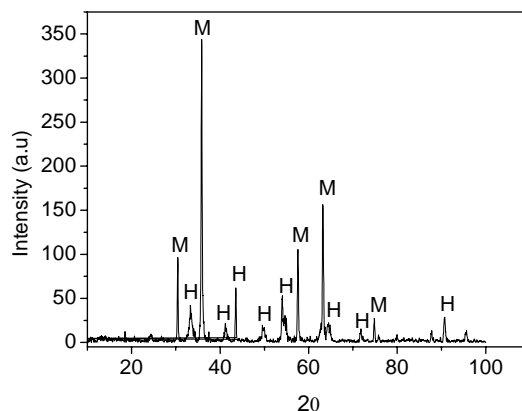


Figura 3.- Difractograma de la muestra obtenida después del calentamiento a 600 ° C.
(M= Maghemita; H= Hematita)

Como se observa en la Figura 2, el material continúa perdiendo masa aunque en forma menos brusca a como lo hace en el intervalo de temperaturas analizado anteriormente, aquí las pérdidas no superan el 1 % a partir de la cual permanece prácticamente invariable. En este intervalo de temperatura, la maghemita (γ - Fe_2O_3), se transforma en hematita (α - Fe_2O_3) (Belin *et. al* [11]). La Figura 3 muestra el difractograma de la muestra obtenida después del calentamiento a 600° C. Se observa la aparición de la hematita como producto de la deshidroxilación total de la goethita y de la transformación parcial de la maghemita en hematita.

En el intervalo entre 720-850 ° C se produce la aglomeración de partículas y el inicio de la sinterización, que ocurre alrededor de los 850°C, dando lugar a partículas de forma alargada y geometría irregular de α - Fe_2O_3 . Este fenómeno se observa en la curva DTA por la aparición del pico exotérmico a 876.2 ° C. Este pico no lleva asociada pérdida de masa, como es característico en los fenómenos de recristalización. Finalmente, entre 1200 – 1400 ° C se observa en la curva TG una última pérdida de masa de un 2.42%, apareciendo un efecto endotérmico a 1315 ° C medido sobre la curva DTA. Este efecto endotérmico se debe a la completa cristalización de la hematita, que puede observarse en la Figura 4 que muestra el difractograma de la muestra obtenida después del calentamiento a 1350 ° C, observándose que la única fase mineralógica cristalina es la hematina.

La pérdida total de masa en el intervalo 20 -1000 ° C es de 7.99% y de 10.41% en el intervalo 20 – 1400 ° C. Estos valores son algo inferiores a los descritos en la literatura para las lateritas de esa zona, cuyos valores de pérdida de masa están comprendidos entre 12 y 18%, en el intervalo 100 – 1000 ° C. La temperatura de deshidroxilación de la goethita contenida en el escombro es similar a la descrita para las que forman parte de las lateritas de la zona cuya temperatura está comprendida entre 260 –328 ° C [16].

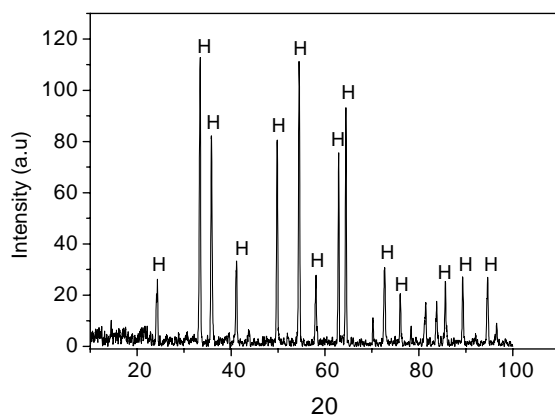


Figura 4.- Difractograma de la muestra obtenida después del calentamiento a 1300 ° C
(H = Hematita)

3.2. Resultados cinéticos

Figura 5 muestra las curvas TG correspondientes a la degradación térmica del escombro en el intervalo 30-1450 °C a diversas velocidades de calentamiento en el intervalo de 5 a 30 °C min⁻¹. En la Tabla 2 aparecen los datos correspondientes a las temperaturas y pérdidas de masa asociadas al efecto endotérmico correspondiente a la reacción de deshidroxilación de la goethita.

Tabla 2 Resultados TG de la deshidroxilación de la goethita

Velocidad de Calentamiento (β) (°C min ⁻¹)	T _p (°C)	Pérdida de Masa (%)
5	272.6	5.55
10	289.3	5.36
15	297.5	5.50
20	303.1	5.55
25	314.0	5.47
30	317.0	5.42

La Figura 6 muestra la representación gráfica, conforme a la ecuación (7) del $\ln \beta$ en función de $1/T$ en el intervalo $0.9 < \alpha < 0.1$. Se observa que se obtienen rectas paralelas, lo que significa que para los grados de conversión analizados, los valores de la energía de activación serán próximos entre sí. La Tabla 3 muestra los valores calculados de E a partir de las pendientes de las rectas que aparecen en la Figura 6. En el intervalo de valores de α analizados, la energía de activación permanece prácticamente constante, obteniéndose un valor medio de $114.40 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 7.62$. El modelo cinético, se ajusta a la ecuación $R_n: n(1-\alpha)^{1-1/n}$. El mejor ajuste se da para $n = 2$, que implica un modelo bidimensional rotacional para el mecanismo de reacción. El coeficiente pre-exponencial es $A = 1.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$

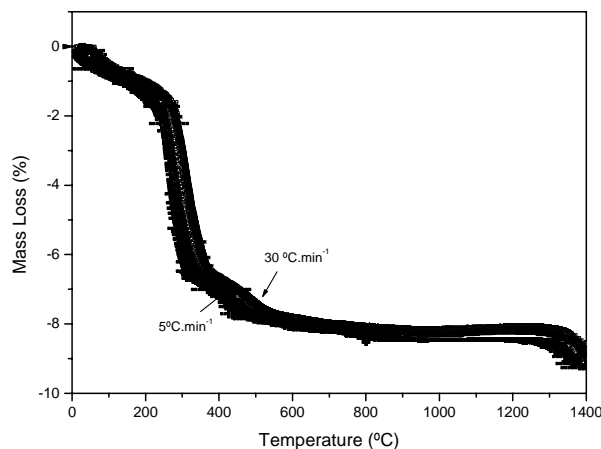


Figura 5.- Curvas TG obtenidas a diversas velocidades de calentamiento, en el intervalo 5 °C/min a 30 °C/min.

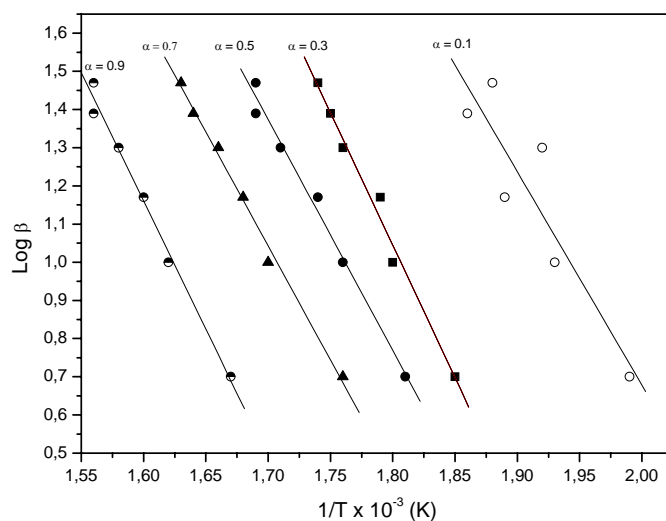


Figura 6.- Diagrama de Ozawa

Tabla 3 Energía de Activación obtenida a partir del diagrama de Ozawa.

Grado de Transformación (α)	E (kJ mol ⁻¹)	R	SD
0.1	105.44	0.90776	0.1335
0.3	124.97	0.99293	0.0377
0.5	112.50	0.99374	0.0355
0.7	110.29	0.99669	0.0026
0.9	118.82	0.99493	0.02

(R = Regression; SD= Standard Deviation)

La figura 7 muestra la variación del grado de transformación (α) en función de la temperatura en el intervalo correspondiente a la deshidroxilación de la goethita.

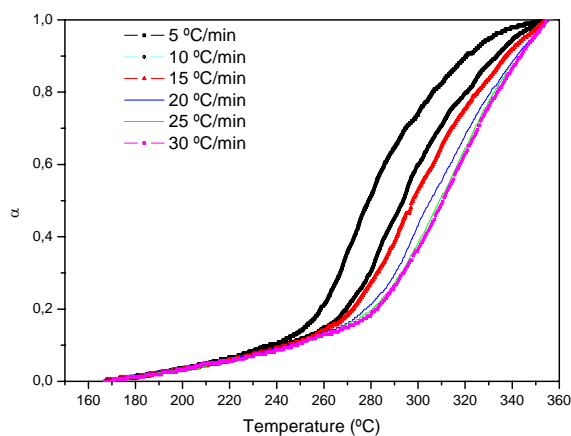


Figura 7.- Variación del grado de transformación α con la temperatura

En la Figura 8 se recoge la representación gráfica de la función $g(\alpha)$, conforme a la ecuación (6) que permite determinar el grado de reacción y el modelo cinético de la descomposición de la goethita.

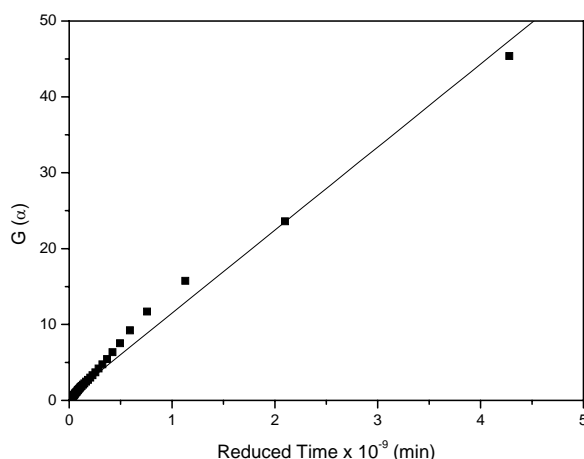


Figura 8.- Función $g(\alpha)$ en función del tiempo

Finalmente, la energía de activación obtenida aplicando la Norma ASTM E698 es de $123.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\ln A = 4.818$.

Asumiendo un modelo simple para la descomposición de la goethita, los resultados obtenidos para la energía de activación y modelo cinético, son similares a otros encontrados en la literatura.

Koga *et. al* [12] aplicando el método Friedman, estudian la cinética de la descomposición de una goethita, obtenida a partir de soluciones de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y posterior tratamiento hidrotermal, en función del tamaño de partícula, en el intervalo $0.4 \leq \alpha \leq 0.95$ obteniendo valores de la energía de activación comprendidos entre 137.4 y 142 kJ mol^{-1} y valores del coeficiente pre exponencial comprendidos entre $1.50 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ y $2.81 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. La cinética de la descomposición térmica depende del tamaño de las partículas obtenidas en la síntesis. Las descomposición de las partículas de pequeño tamaño de goethita siguen un modelo difusional y de crecimiento tipo A_m descrito por la ecuación $m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$, en cambio, las partículas de mayor tamaño siguen un modelo rotacional tipo R_n descrito por la ecuación $(n(1-\alpha)^{1-1/n})$, con $n = 2$.

Przepiera *et. al* [13],[14] obtienen para una goethita preparada a partir de la precipitación oxidativa de soluciones acuosas de sulfato de hierro (II), valores de la energía de activación para la reacción de deshidroxilación comprendidos entre 26 y 29 kJ mol^{-1} , utilizando en el cálculo la ecuación de Cotas-Redfern. El valor medio de la energía de activación es de 27.6 kJ mol^{-1} y el factor pre-exponencial es igual a 49 min^{-1} . El modelo A_3 describe adecuadamente, en este caso, el mecanismo de la deshidroxilación.

Water *et. al* [15], estudian la cinética de la reacción de deshidratación de una goethita comercial (Bayferrox®) con diferentes tamaños de partícula, a partir de los resultados obtenidos en las curvas TG, en condiciones no isotérmicas y utilizando una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Utilizando el modelo denominado “shrinking-core” y la ecuación de Arrhenius llegan a valores de la energía de activación comprendidos entre 107.4 y $137.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, en función de la superficie específica y del radio de partícula.

Pelino *et. al* [16] estudian la cinética de descomposición en el intervalo de temperaturas comprendido entre 170 – 250°C , en vacío. El diagrama de Arrhenius, $\ln K$ (constante cinética) en función de $1/T$, proporciona un valor de la energía de activación de $119 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 210°C siendo el modelo R_n ($n(1-\alpha)^{1-1/n}$) el utilizado para describir la reacción de deshidroxilación de la goethita, con un valor $n = 2$.

Finalmente, Fan *et. al* [17] estudian la cinética de la descomposición de una goethita obtenida por precipitación oxidativa en medio de bicarbonato sódico, de una solución de cloruro ferroso. A partir de la determinación del máximo grado de descomposición obtenido después de calcular T_{\max} en la curva α - T , llega a un valor de la energía de activación de $112.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ proponiendo un modelo cinético D_3 como posible mecanismo al que se ajusta la reacción de deshidroxilación de la goethita.

4.- Conclusiones

Se ha estudiado el comportamiento térmico de un escombros laterítico, caracterizado por cuatro efectos térmicos. De ellos, el que condiciona la cinética de la descomposición corresponde a la deshidroxilación de la goethita. Se ha encontrado una temperatura de descomposición similar a la descrita en la literatura para goethitas procedentes de yacimientos similares. La aplicación de modelos cinéticos simples, permite obtener los valores de la energía de activación, factor pre exponencial y orden de reacción. Aplicando el método Ozawa, se obtiene un valor medio de la energía de activación de la goethita de $114.40 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 7.62$ y un valor del factor pre exponencial de $A = 1.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. El valor de la energía de activación obtenido a partir de la Norma ASTM E698 es de $123.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\ln A = 4.818$. Estos valores son similares a los encontrados en la literatura para goethitas obtenidas mediante síntesis de diversos precursores. El modelo cinético que mejor describe la reacción de deshidroxilación es el modelo R_2 , modelo que coincide con algunos de los resultados descritos en la literatura para goethitas sintéticas.

5. Referencias

- [1] RAMÍREZ, M. P. 2002. Beneficiabilidad de los escombros lateríticos del sector A de la mina de la Pedro Sotto Alba Moa Nickel S.A. Tesis presentada en opción al título de Master. ISMM. Moa. 61 p.
- [2] FLYNN, J.H., WALL, L.A. 1966. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **70 A (6)**, 487-523.
- [3] Ozawa, T. 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **38**, 1881-1886.
- [4] ASTM E698-99. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials. *ASTM International*. 10-Apr-2001 8 pages
- [5] DERIE, M. GHODSI AND C. CALVO-ROCHE. 1976. DTA study of the dehydration of synthetic goethite αFeOOH . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **9 (3)**, 435-440.
- [6] SCHWERTMANN, U. 1984. The double dehydroxylation peak of goethite. *Thermochimica Acta*, **78 (1-3)**, 39-46
- [7] WATARI, P. DELAVIGNETTE, V. VAN LANDUYT AND S. AMELINCKX, 1983. Electron Microscopic Study of Dehydration Transformations. Part III: High Resolution Observation of the Reaction Process $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.* **48**, p. 49.
- [8] GOSS C.J. 1987. The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation. *Mineralogical Magazine*, **51 (3)**, 437-451
- [9] WOLSKA E. 1988. Relations between the existence of hydroxyl ions in the anionic sublattice of hematite and its infrared and X-ray characteristics. *Solid State Ionics*, **28-30**, 1349-1351
- [10] BALEK V. AND SUBRT J. 1995. Thermal behaviour of iron (III) oxide hydroxides. *Pure & Appl. Chem.* **67(11)**, 1839-1842.
- [11] BELIN T, GUIGUE-MILLOT, N, BELLAT JP, NIEPCE J.C, 2002. X-ray diffraction analysis in situ of the evolution of the lattice parameter of a nanometric ferrite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at different water vapor pressures. *Journal de Physique IV* **12 (PVI)**, pp.487-497
- [12] KOGA, N., TAKEMOTO, S., NAKAMURA, T. and TANAKA, H., 1967. A kinetic study of the thermal decomposition of iron (III) oxide-hydroxides. Part 3. Shape control and thermal decomposition of $[\alpha\text{-FeO(OH)}]$. *Thermochimica Acta*, **282-283**, pp. 81-90
- [13] PRZEPIERA, K AND PRZEPIERA, A. 2003. Thermal transformations of selected transition metals oxyhydroxides, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **74(2)**, pp. 659 - 666
- [14] PRZEPIERA, K AND PRZEPIERA, A. 2001. Kinetics of Thermal Transformations of Precipitated Magnetite and Goethite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **65(2)**, pp. 497 - 503
- [15] WALTER, D, BUXBAUM, G. AND LAQUA, W. 2001. The Mechanism of the Thermal Transformation From Goethite to Hematite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **63(3)**, pp. 733 - 748
- [16] PELINO, M., TORO, L., PETRONI, M., FLORINDI, A., CANTALINI, C. 1989. Study of the kinetics of decomposition of goethite in vacuo and pore structure of product particles. *Journal of Materials Science*, **24 (2)**, pp. 409-412.
- [17] FAN, H., SONG, B. and LI, Q., 2006. Thermal behavior of goethite during transformation to hematite. *Materials Chemistry and Physics*, **98(1)**, pp. 148-153.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean hacer constar su agradecimiento a los Srs. Carlos Pérez Román y Antonio Delgado Vinuesa del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) (CSIC) por la ayuda prestada en la realización de este trabajo.